

**3/5/1 (Item 1 from file: 351)**

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010918926 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-415877/199642

XRAM Acc No: C96-130974

**Internal structural member of light water reactor - has surface coated with titanium oxide semiconductor layer of oxygen-deficient structure, to improve anticorrosion property of member**

Patent Assignee: ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND (ISHI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8201578	A	19960809	JP 9512056	A	19950127	199642 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9512056 A 19950127

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 8201578 A 7 G21D-001/00

Abstract (Basic): JP 8201578 A

A member, such as a stainless steel or 'Inconel' (RTM) shroud exposed to cooling water and radiation in a reactor pressure vessel, has its surface coated with a titanium oxide semiconductor layer of oxygen-deficient structure. The layer is pref. doped with as little as 1 wt.% of trivalent niobium or yttrium.

ADVANTAGE - The anticorrosion property of the member is improved.

Dwg.2/10

Title Terms: INTERNAL; STRUCTURE; MEMBER; LIGHT; WATER; REACTOR; SURFACE; COATING; TITANIUM; OXIDE; SEMICONDUCTOR; LAYER; OXYGEN; DEFICIENT; STRUCTURE; IMPROVE; ANTICORROSIVE; PROPERTIES; MEMBER

Derwent Class: K05; M14

International Patent Class (Main): G21D-001/00

International Patent Class (Additional): C23F-011/00; C23F-015/00

File Segment: CPI

**3/5/2 (Item 1 from file: 347)**

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO &amp; JAPIO. All rts. reserv.

05246078 \*\*Image available\*\*

STRUCTURAL MATERIAL FOR REACTOR AND METHOD FOR PREVENTING IT FORM CORRODING

PUB. NO.: 08-201578 JP 8201578 A]

PUBLISHED: August 09, 1996 (19960809)

INVENTOR(s): YOSHIDA KAZUO

HIRANO KENJI

NEZAKI KOJI

AKASHI MASATSUNE

ISOO HIROYUKI

AYABE TSUNEO

KUBOTA NOBUHIKO

APPLICANT(s): ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD [000009] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-012056 [JP 9512056]

FILED: January 27, 1995 (19950127)

INTL CLASS: [6] G21D-001/00; C23F-011/00; C23F-015/00

JAPIO CLASS: 23.1 (ATOMIC POWER -- General); 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA)

## ABSTRACT

PURPOSE: To improve the corrosion prevention of structural materials for a reactor over a long term in an environment exposed to radiation or an

underwater environment by placing a titanium oxide semiconductor layer with an oxygen-deficient structure on the surface of the structural materials for the reactor.

CONSTITUTION: During the operation of a reactor, a large quantity of radiation and Cherenkov radiation light are emitted from the core of it. A titanium oxide semiconductor layer Y causes a non-consumable type anode reaction as a photo-electrode reaction during the irradiation of radiation light, whereby the corrosion potential of a structural material X beside the semiconductor layer Y falls and a condition in which metal can hardly corrode, namely an anti-corrosion effect, appears. If the semiconductor layer Y has an oxygen-deficient structure, photo-electrode reaction frequently occurs. The oxygen-deficient structure is formed by the spray coating of a powdery titanium oxide in a deoxidizing atmosphere. In a plasma spray coating device 10, in other words, an Ar gas and an  $H_2$  gas are supplied from a feed orifice 11 to a plasma-generating part 12 to convert them into plasma and powdery  $TiO_2$  is supplied from the feed orifice 13 to join it with the plasma flow and stick it on the surface of the structural material X by spray coating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-201578

(43) 公開日 平成8年(1996)8月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 2 1 D 1/00				
C 2 3 F 11/00		Z		
15/00				
			G 2 1 D 1/ 00	W
			審査請求 未請求 請求項の数 7	〇 L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-12056

(22) 出願日 平成7年(1995)1月27日

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 吉田 和夫

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石川島播磨重工業株式会社横浜エンジニアリングセンター内

(72) 発明者 平野 賢治

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石川島播磨重工業株式会社横浜エンジニアリングセンター内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

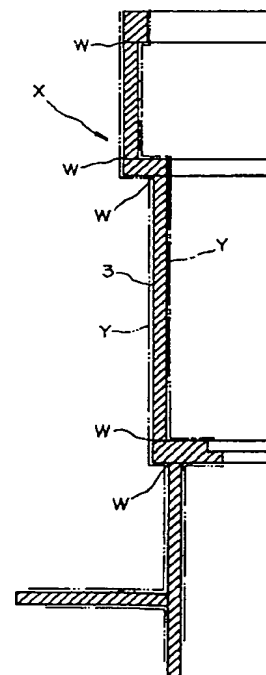
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子炉構造材及びその防食方法

(57) 【要約】

【目的】 長期間にわたって、放射線及び水中環境における原子炉構造材の防食性を向上させ、新設及び既設原子炉構造材の各所に対する適用性を得るとともに、メンテナンス性を高める。

【構成】 放射光の照射雰囲気中に晒される構造材の表面に、チタン酸化物半導体層を一体に配する技術を適用し、還元雰囲気中で構造材の表面にチタン酸化物の粉末溶射を行なうことにより、酸素欠損構造を有するチタン酸化物半導体層を一体に形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子炉冷却水（R）の内部に配される原子炉構造材であって、放射光の照射雰囲気中に晒される構造材（X）の表面に、酸素欠損構造のチタン酸化物半導体層（Y）が配されることを特徴とする原子炉構造材。

【請求項2】 原子炉冷却水（R）の内部に配される原子炉構造材であって、放射光の照射雰囲気中に晒される構造材（X）の表面に、微量の3価の金属をドーピングしたチタン酸化物半導体層（Y）が配されることを特徴とする原子炉構造材。

【請求項3】 チタン酸化物半導体層（Y）に、微量の3価の金属がドーピングされていることを特徴とする請求項1記載の原子炉構造材。

【請求項4】 原子炉冷却水（R）の内部に配される原子炉構造材の耐食性を向上させる方法であって、構造材（X）の表面にチタン酸化物を溶着して酸素欠損構造のチタン酸化物半導体層（Y）を一体に配する工程と、該チタン酸化物半導体層に放射線を照射しアノード反応により半導体層近傍の原子炉構造材の表面の腐食電位を下げる工程とを有することを特徴とする原子炉構造材の防食方法。

【請求項5】 チタン酸化物半導体層（Y）を、溶射により還元雰囲気中で形成することを特徴とする請求項4記載の原子炉構造材の防食方法。

【請求項6】 原子炉冷却水（R）の内部に配される原子炉構造材の耐食性を向上させる方法であって、構造材（X）の表面にチタン酸化物半導体層（Y）を溶着する工程と、溶着したチタン酸化物半導体層を還元雰囲気中で処理する工程と、該チタン酸化物半導体層に放射線を照射しアノード反応により半導体層近傍の原子炉構造材の表面の腐食電位を下げる工程とを有することを特徴とする原子炉構造材の防食方法。

【請求項7】 チタン酸化物半導体層（Y）に、微量の3価の金属をドーピングすることを特徴とする請求項4、5または6記載の原子炉構造材の防食方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、原子炉構造材及びその防食方法に係り、特に腐食環境で供せられる原子炉構造材に、光電極反応を利用して防食を行なう技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 水を冷却材としている軽水炉では、炉心を囲んでいる原子炉圧力容器の内部構造物の大部分が、高温状態の原子炉冷却水中に配されるため、構成材料の品質管理について格別な配慮が必要であるとともに、原子炉冷却水についても純水化を行なうあるいは水素注入水質を採用する等の配慮が払われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、内部構造物

は、炉心から放射される放射線の雰囲気中使用されるために、原子炉冷却水に対する耐食性を確保することに加えて、一部の炉内構造物では放射線による水分解の影響を考慮する必要がある。つまり、炉心の近傍では、放射線の水分解作用によって、 $H_2O_2$ 等が生成されるとともに、 $O_2$ 濃度が上昇するために耐食性の上で厳しい環境となり、構成材料の健全性要求度合いが高くなる。

【0004】 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成するものである。

①長期間にわたって放射線及び水中環境における原子炉構造材の耐食性を向上させること。

②新設及び既設原子炉構造材に対する適用性を向上させること。

③防食対策のための施工を容易にすること。

④各所の原子炉構造材に対する適用性を向上させること。

⑤メンテナンス性を高めること。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 原子炉冷却水の内部に配される原子炉構造材の耐食性を向上させる手段として、光電極反応を利用して防食を行なう。光電極反応は、チタン酸化物半導体層に可視光線よりも波長の短い光線及び放射線が照射されると、非消耗型のアノード反応を起こし、チタン酸化物半導体層に接触している金属の電位を下げるもので、この光電極反応が生じると、チタン酸化物による耐食性に加えて、接触金属材が腐食され難い条件を現出して防食効果が向上する。一方、原子炉の運転中においては、炉心から多量の中性子、ガンマ線等の放射線やチェレンコフ放射光が発生し、各方向に向かって放出する。したがって、本発明では、これらの現象を利用した原子炉構造材の耐食性向上が図られ、これらを実効に実施する手段として、放射光の照射雰囲気に晒される構造材の表面に、チタン酸化物半導体層を一体に配する技術を適用する。その際に、還元雰囲気中で構造材の表面にチタン酸化物の粉末溶射を行なうことにより、酸素欠損構造を有するチタン酸化物半導体層を一体に形成することが有効である。また、他の手段として、チタン酸化物半導体層を、チタン酸化物のスパッタリングや塗布焼成等によって形成するとともに、形成したチタン酸化物半導体層を、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度の水素ガスの還元雰囲気中で、1時間程度処理することにより、チタン酸化物半導体層中に酸素欠損構造を形成する技術が採用される。チタン酸化物半導体層は、チタン酸化物に、全量の1重量%程度の微量のNb、Y等の3価の金属のうちの少なくとも一つをドーピングしたものであること、そして、厚さが $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度有していることが望ましい。構造材の対象材料は、ステンレス鋼、インコネル材及び低合金鋼等が適用され、チタン酸化物の付着及び溶着性を向上させるための前処理として、ショットブラストが実施され、構造材表面に形成されてい

る $1\mu\text{m}$ 程度までの酸化皮膜や不働態化皮膜を除去しておくことが望ましい。構造材の対象は、炉心を囲むシュラウドその他の構造材とされ、チタン酸化物半導体層が、構造材の表面の全部または一部を覆うように形成される。構造材における適用箇所は、溶接部、その近傍、粒界腐食割れ対策箇所及び応力腐食割れ対策箇所等とされる。

【0006】

【作用】原子炉の運転時には、炉心から大量の放射線やチェレンコフ放射光が発生する。チタン酸化物半導体層は、放射光の照射時に、光電極反応である非消耗型のアノード反応を生じて半導体層近傍の原子炉構造材の表面の腐食電位を下げ、金属が腐食され難い条件、防食効果が出現する。この際のチタン酸化物半導体層における光電極反応は、層の厚さと放射線及び光の波長とが密接に拘わり合うことが明かとなりつつあり、チタン酸化物半導体層が例えば $1\mu\text{m}$ 程度である場合には、可視光線に近い波長のチェレンコフ放射光に対して有効性が認められ、チタン酸化物半導体層が例えば $100\sim500\mu\text{m}$ 程度である場合には、これに加えて $0.1\text{nm}$ 程度もしくは以下の波長の放射線に対しても有効性が認められる。チタン酸化物半導体層は、酸素欠損構造を有する場合に、光電極反応が頻繁に発生する。酸素欠損構造は、高温の水素ガス中の還元雰囲気中でチタン酸化物の粉末溶射を行なって、チタン酸化物半導体層を形成した場合に生じ易く、チタン酸化物に、微量のNb、Y等の3価の金属をドーブしたものである場合にも、光電極反応が顕著になる現象が認められる。適用箇所が、構造材における溶接部、その近傍、粒界腐食割れ対策箇所及び応力腐食割れ対策箇所等である場合に特に有効であり、原子炉冷却水の腐食因子、引っ張り応力の存在、金属材料の鋭敏化、クロム炭化物の生成や拡散に基づくクロム欠乏状態等の要因が重畳した場合にあっても、光電極反応により構造材の表面の腐食電位を下げ、防食効果が高めることができる。また、原子炉の運転停止により、放射線の照射がなくなった場合にあっても、酸素欠損構造を有するチタン酸化物半導体層は、20時間程度原子炉構造材の表面の腐食電位を下げる効果を保持する。したがって、この時間内に、原子炉冷却水の温度を常温程度まで下げるか入れ替える運用を行なうことにより、原子炉構造材の腐食低減を図ることが容易である。

【0007】

【実施例】以下、本発明に係る原子炉構造材及びその防食方法の実施例について、図1ないし図4に基づいて説明する。これらの各図にあって、符号1は原子炉圧力容器、2は炉心、3はシュラウド、Xは構造材、Wは溶接部、Yはチタン酸化物半導体層、Rは原子炉冷却水である。

【0008】図1は、軽水型原子炉の構造例を示すもので、原子炉圧力容器1の内部において、炉心2の回りに

配されるシュラウド3等の構造材Xは、SUS304ステンレス鋼、インコネル600材等の吟味した材料によって構成されるものの、前述したように高温状態の原子炉冷却水中に配されるとともに、炉心2からの放射線照射に晒されるために、耐食性の確保に加えて、放射線の水分解による影響を考慮する必要がある。さらに、図2に示すように、構造材Xは、各所に溶接部Wを有しているために、該溶接部W及びその近傍に溶接による引っ張り残留応力が付与されるとともに、熱影響部が生成された状態となり易い。

【0009】そこで、構造材Xの表面には、例えば粉末プラズマ溶射により、厚さ $100\sim500\mu\text{m}$ 程度のチタン酸化物半導体層Yが形成されるとともに、該チタン酸化物半導体層Yが酸素欠損構造を有するように設定される。

【0010】図3は、プラズマ溶射装置10を使用して、構造材Xの表面にチタン酸化物半導体層Yを形成する場合の実施例を示している。該プラズマ溶射装置10では、キャリアガス供給口11からArガス（流量： $40\text{リットル/分}$ ）と $\text{H}_2$ ガス（流量： $13\text{リットル/分}$ ）とを、プラズマ発生部12に供給してプラズマ化するとともに、チタン酸化物供給口13から $\text{TiO}_2$ 粉末（粒径： $10\sim40\mu\text{m}$ ）を供給してプラズマ流に乗せ、距離 $120\text{mm}$ 離れた構造材Xの表面に溶射付着させ、厚さ $100\sim500\mu\text{m}$ 程度のチタン酸化物半導体層Yを形成する。この際のプラズマ発生部12の出力は、 $600\text{アンペア}$ 、 $70\text{ボルト}$ に設定した。

【0011】図4は、スパッタリング装置20を使用して、構造材Xの表面にチタン酸化物半導体層Yを形成する場合の実施例を示している。該スパッタリング装置20では、ケーシング21の中にアノード電極22及びカソード電極23を配し、アノード電極22にチタン酸化物（ $\text{TiO}_2$ ）のターゲット24を取り付けるとともに、カソード電極23に構造材Xを取り付けておいて、ガス供給口25から流量： $22\text{ミリリットル/分}$ のArガスを供給して、Ar雰囲気中で構造材Xの表面にチタン酸化物を溶着し、厚さ $100\sim500\mu\text{m}$ 程度のチタン酸化物半導体層Yを形成し、次いで、ケーシング21の中に水素を供給して、 $700\sim1000^\circ\text{C}$ の温度の水素ガスの還元雰囲気中でチタン酸化物半導体層Yを1時間程度処理することにより、チタン酸化物半導体層Y中に酸素欠損構造が介在するようにしたものである。この際のスパッタリング処理は、電気出力 $200\text{ワット}$ のとき、スパッタリング速度 $4\text{nm/分}$ に設定した。

【0012】上述の図3及び図4の実施例において、 $\text{TiO}_2$ 粉末の純度を $99.6\%$ 及び $99.99\%$ とするとともに、 $\text{TiO}_2$ 粉末に、3価の金属元素であるNbまたはYを全量の1重量%程度ドーブしたのもも作成した。

【0013】また、チタン酸化物半導体層Yの付着及び

溶着性を向上させるための前処理として、ショットブラスト処理を実施した。該ショットブラスト処理では、構造材Xの表面を $1\mu\text{m}$ 程度研削して、酸化皮膜や不働態皮膜を除去するようにした。

【0014】このような処理を施した原子炉構造材（チタン酸化物半導体層Yを付着した構造材X）であると、原子炉を運転状態にすると、構造材Xが炉心2から発生する大量の放射線やチェレンコフ放射光により照射され、光電極反応である非消耗型のアノード反応を生じて、チタン酸化物半導体層Y近傍の構造材Xの表面の腐食電位を下げ、金属が腐食され難い条件、防食効果が出現すると期待される。

【0015】図5は、光電極反応の原理を示しており、アノード反応とカソード反応との交点Cに対して、インコネル600材にチタン酸化物半導体層をプラズマ溶射した場合には、電流密度： $0.1\text{A}/\text{m}^2$ 以下で電位が低く（卑に）なっており、構造材Xの表面の腐食電位が下がることが明らかである。

【0016】図6は、光電極反応の実験例1を示している。インコネル600材、チタン酸化物半導体層のプラズマ溶射インコネル600材（ $\text{TiO}_2$ 溶射材）、チタン酸化物半導体層のスパッタリングインコネル600材（ $\text{TiO}_2$ スパッタ材）との比較では、放射線照射開始後に、 $\text{TiO}_2$ 溶射材及び $\text{TiO}_2$ スパッタ材ともに、インコネル600材（構造材）よりも電位（腐食電位）が低下しており、72000秒（20時間）後に放射線照射を停止したところ、 $\text{TiO}_2$ スパッタ材にあっては、速やかに電位がインコネル600材と同レベルまで回復したが、 $\text{TiO}_2$ 溶射材にあっては、電位の回復が72000秒（20時間）程度遅れる現象が発生した。言い換えると、 $\text{TiO}_2$ 溶射材は、放射線照射を停止した後も、20時間程度は腐食電位が低い（耐腐食性）環境を維持している。ただし、試験条件として、 $25^\circ\text{C}$ ： $0.1$ ミリモル／リットルの $\text{HCO}_3$ 溶液中に上述の材料を浸し、放射線源として16ワットの紫外線ランプ（波長335～380nm程度）を使用して計測した。

【0017】図7は、光電極反応の実験例2を示すもので、 $\text{TiO}_2$ 単結晶形成後水素還元処理したインコネル600材（単結晶還元処理材）、 $\text{Ti}$ 高温酸化皮膜後水素還元処理したインコネル600材（高温酸化皮膜還元処理材）、Nbドーブ $\text{TiO}_2$ 単結晶形成インコネル600材（Nbドーブ $\text{TiO}_2$ 単結晶材）との比較では、放射線照射開始後に、三つの材料それぞれの電位が顕著に低下する結果が得られ、72000秒間の放射線照射の停止後に、それぞれ電位が回復している。これらの材料は、図6例と比較して、それぞれ放射線照射時の電位低下が顕著になる傾向を有しており、言い換えると、これらは図7例の処理をすると、いずれも放射線照射により腐食電位を低くすることができる。なお、図7の実験例2における試験条件は、図6例と同一とした。ただ

し、単結晶還元処理材にあっては、 $\text{TiO}_2$ 単結晶形成後に、温度： $1000^\circ\text{C}$ で $\text{H}_2$ ガスを含む還元ガスで還元処理を行なったものとし、高温酸化皮膜還元処理材にあっては、 $\text{Ti}$ の表面を $900^\circ\text{C}$ の温度で大気中熱処理して形成した約 $170\mu\text{m}$ の $\text{TiO}_2$ 皮膜に、上述の $\text{H}_2$ ガス還元処理を行なったものとし、Nbドーブ $\text{TiO}_2$ 単結晶材にあっては、1重量%程度のNbをドーブした $\text{TiO}_2$ 単結晶を成長させて得られたものとしている。

【0018】図8は、 $\text{TiO}_2$ 溶射SUS304材、 $\text{TiO}_2$ 溶射インコネル600材、高温酸化皮膜還元処理材、単結晶還元処理材、Nbドーブ $\text{TiO}_2$ 単結晶材（Nbドーブ単結晶材）の5種類の材料について、活性化エネルギーと電位との関係を示すものであり、これらは、いずれも8ppm、 $\text{O}_2$ 水中のSUS304単独材と比較して、電位が低くなっており、耐腐食性を有していることが明らかである。ただし、個々に比較すると、Nbドーブ単結晶材、単結晶還元処理材、高温酸化皮膜還元処理材、 $\text{TiO}_2$ 溶射インコネル600材、 $\text{TiO}_2$ 溶射SUS304材の順に優れた性質を示しており、 $\text{TiO}_2$ にNbをドーブすること、水素還元処理することが有効な手段であることが明らかである。

【0019】図9及び図10は、 $25^\circ\text{C}$ 及び $288^\circ\text{C}$ における活性化エネルギーと光電流との関係を各材料について比較したものである。図9に示す常温（ $25^\circ\text{C}$ ）にあっては、SUS304材の不働態保持電流に対して、 $\text{TiO}_2$ 溶射SUS304材、 $\text{TiO}_2$ 溶射インコネル600材、高温酸化皮膜還元処理材、Nbドーブ単結晶材の光電流が大きくなっており、特に、 $\text{TiO}_2$ 溶射インコネル600材、高温酸化皮膜還元処理材、Nbドーブ単結晶材では、光電流が大きく光電極反応が頻繁に発生して腐食性が高まっている。図10に示す原子炉運転温度（ $288^\circ\text{C}$ ）にあっては、高温化に基づいて、SUS304材の不働態保持電流が常温時よりも大きくなるものの、 $\text{TiO}_2$ 溶射SUS304材、高温酸化皮膜還元処理材、Nbドーブ単結晶材の光電流が大きくなっており、特に、高温酸化皮膜還元処理材及びNbドーブ単結晶材は、SUS304材の不働態保持電流及び常温時光電流に対しても、光電流値が大きく光電極反応が頻繁に発生して、原子炉運転温度での耐食性が高まっていることが明らかである。なお、図9では、試験条件として、 $0.1$ ミリモル／リットルの $\text{HCO}_3$ 溶液中、16ワットの紫外線ランプによる照射としたが、図10では、 $0.05$ モル／リットルの $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中、16ワットの紫外線ランプによる照射としている。この場合、試験条件の相違による有意義な計測差は無視できる程度である。

【0020】また、 $\text{TiO}_2$ の純度を前述のように変えた範囲では、有意義差が認められず、そして、通常の紫外線よりも波長の短い放射線、例えばX線やかつそれよ

りも波長の短い放射線であっても、光電極反応が発生することが確認された。

【0021】

【発明の効果】本発明に係る原子炉構造材及びその防食方法にあつては、以下のような効果を奏する。

(1) 原子炉構造材として使用されるステンレス鋼、インコネル材及び低合金鋼等の所望の箇所の表面に、チタン酸化物を介在させることにより、光電極反応を利用して腐食性を付与することができる。

(2) 原子炉から照射される放射線を利用して光電極反応を生じさせることにより、原子炉の運転中の長期間にわたって原子炉構造材の防食性を向上させることができる。

(3) 波長の短いガンマ線、制御放射X線等の放射線が、原子炉構造材を通過して各所まで照射することを利用して、原子炉圧力容器の大部分について放射線及び水中環境における防食を行なうことができる。

(4) チタン酸化物を溶射して構造材に溶着することにより、新設の構造材に対して防食性を付与するとともに、既設原子炉構造材に対しても適用することができる。

(5) 還元雰囲気中で処理することにより、酸素欠陥構造を有するチタン酸化物層を形成して、腐食性の向上を図るとともに、防食対策のための施工を容易に行なうことができる。

(6) チタン酸化物層が構造材に付着している間、光電極反応が生じるため、チタン酸化物層の有無により、構造材の健全性の確認を行なうことができるとともに、メンテナンス性を高めることができる。

(7) チタン酸化物半導体層を形成する際に、チタン酸化物に微量の3価の金属をドーピングすることにより、光電極反応を発生し易くし、構造材の防食性を著しく高めることができる。

(8) チタン酸化物半導体層の厚さの設定により、波長の短い放射線に対する光電極反応の発生を促進させ、運用範囲を拡大することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る原子炉構造材及びその防食方法を適用する沸騰水型原子炉の原子炉圧力容器の例を示す正

断面図である。

【図2】図1の原子炉圧力容器の内部の炉内構造物へのチタン酸化物半導体層の形成例を示す一部の記載を省略した正断面図である。

【図3】プラズマ溶射装置によるチタン酸化物半導体層形成の実施例を示す正断面図である。

【図4】スパッタリング装置によるチタン酸化物半導体層形成の実施例を示す正断面図である。

【図5】光電極反応による防食原理を示す電流密度-電位関係曲線図である。

【図6】光電極反応の実験例1における放射線照射による時間-電位関係曲線図である。

【図7】光電極反応の実験例2における放射線照射による時間-電位関係曲線図である。

【図8】チタン酸化物の処理条件による活性化エネルギーと電位との関係を示す分布図である。

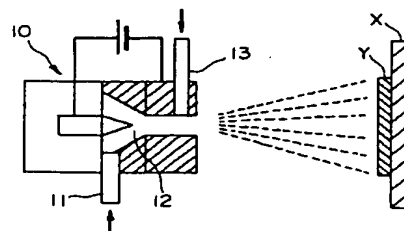
【図9】25℃における活性化エネルギーと光電流との関係を示す分布図である。

【図10】288℃における活性化エネルギーと光電流との関係を示す分布図である。

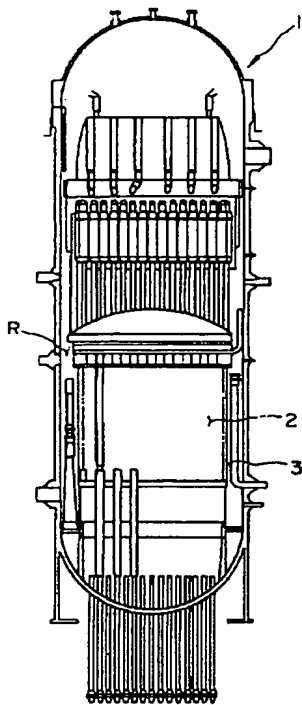
【符号の説明】

- 1 原子炉圧力容器
- 2 炉心
- 3 シュラウド
- 10 プラズマ溶射装置
- 11 キャリアガス供給口
- 12 プラズマ発生部
- 13 チタン酸化物供給口
- 20 スパッタリング装置
- 21 ケーシング
- 22 アノード電極
- 23 カソード電極
- 24 ターゲット
- 25 ガス供給口
- X 構造材
- W 溶接部
- Y チタン酸化物半導体層
- R 原子炉冷却水

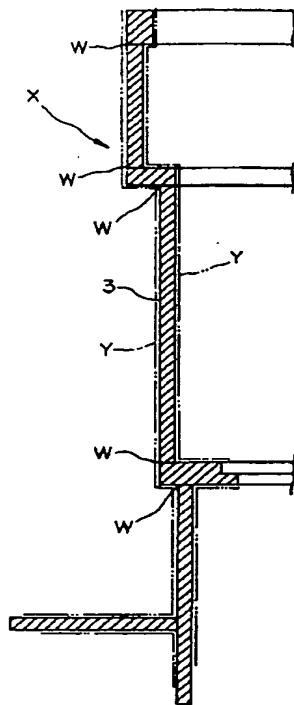
【図3】



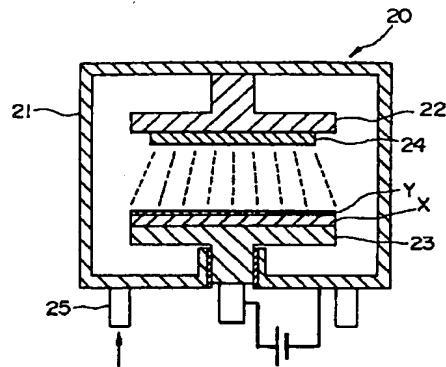
【図1】



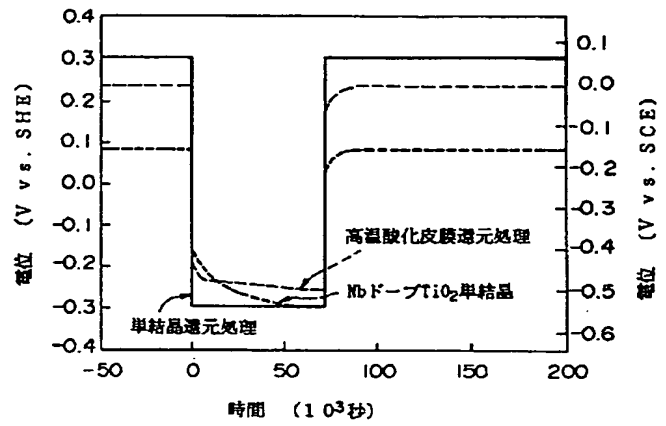
【図2】



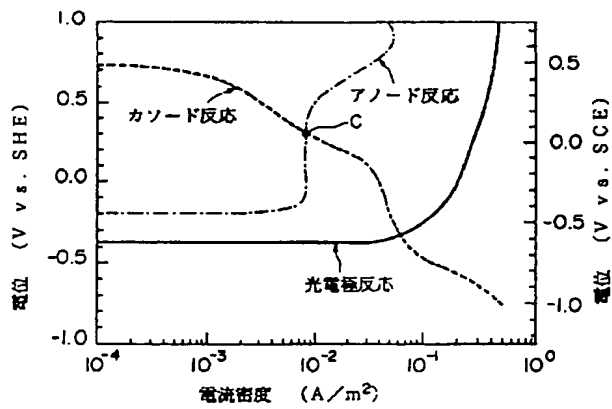
【図4】



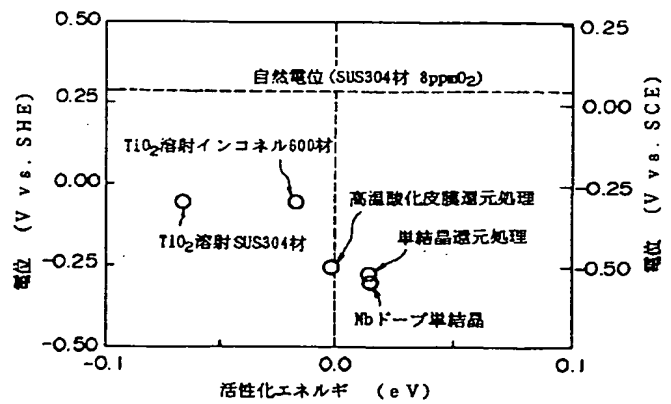
【図7】



【図5】

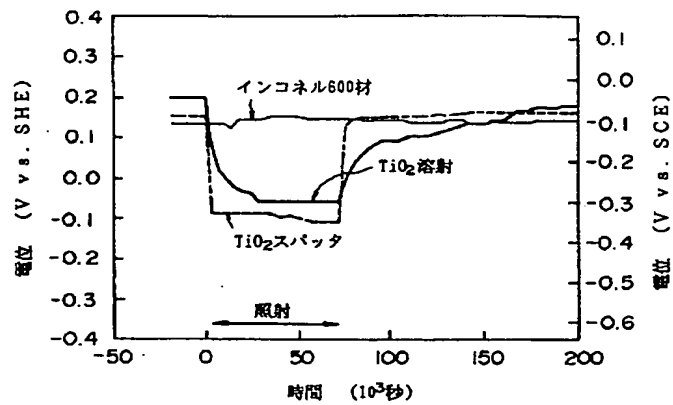


【図8】

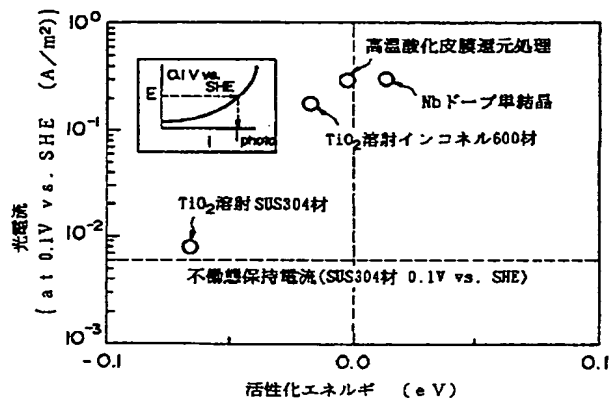




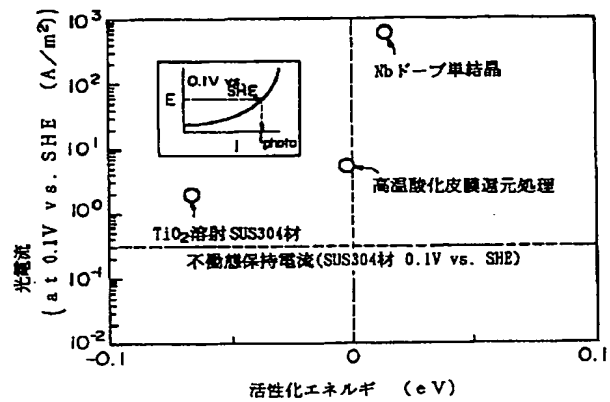
【図6】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 根崎 孝二  
神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石  
川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 明石 正恒  
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 磯尾 裕幸  
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 綾部 統夫  
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 久保田 伸彦  
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社技術研究所内